

(19) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

(12) **Offenlegungsschrift**  
(10) **DE 44 18 490 A 1**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 05 D 7/16**

B 05 D 1/36  
C 09 D 5/29  
C 09 D 5/36  
C 09 D 17/00  
C 09 K 19/38  
C 09 K 19/36  
// C09D 167/00,  
175/04,133/00,161/20

(71) Anmelder:  
Herberts GmbH, 42285 Wuppertal, DE

(74) Vertreter:  
Türk, Gille, Hrabal, Leifert, 40593 Düsseldorf

(72) Erfinder:  
Döbert, Jürgen, Dipl.-Ing., 45549 Spockhövel, DE;  
Oppermann, Manfred, Dr., 42389 Wuppertal, DE;  
Prescher, Michael, Dr., 42111 Wuppertal, DE;  
Richter, Günter, Dr., 42327 Wuppertal, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Herstellung von Effektmehrschichtlackierungen

(57) Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Effektmehrschichtlackierungen, bei dem auf einem gegebenenfalls vorbeschichteten Substrat eine Basislackschicht erstellt wird durch Auftrag von  
A) einem ersten Überzugsmittel, das ein oder mehrere plättchenförmige Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus orientierten, dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen, und/oder ein oder mehrere davon unterschiedliche lackübliche Effektpigmente sowie gegebenenfalls ein oder mehrere farbige Absorptionspigmente und/oder Füllstoffe enthält, und anschließenden Auftrag von  
B) einem zweiten Überzugsmittel, das ein oder mehrere plättchenförmige Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus orientierten, dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen, und von den im ersten Überzugsmittel A) verwendeten plättchenförmigen Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit verschieden sind, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren davon unterschiedlichen lacküblichen Effektpigmenten, einem oder mehreren farbigen Absorptionspigmenten und/oder Füllstoffen enthält,  
worauf mit  
C) einem transparenten, farblosen Überzugsmittel überlaktiert wird.

**DE 44 18 490 A 1**

**DE 44 18 490 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Effektmehrschichtlackierungen mit besonders brillantem, betrachtungswinkelabhängigem Farbeindruck.

Effektmehrschichtlackierungen sind insbesondere in der Kraftfahrzeuglackierung Stand der Technik. Dabei werden üblicherweise Effektpigmente enthaltende Überzugsmittel als Basislack appliziert und mit einer Klarlackschicht überlackiert.

Derartige Effektbasislacke, die die Herstellung von Überzügen mit lichteinfallswinkelabhängigem und/oder betrachtungswinkelabhängigem Farbeindruck erlauben, sind bekannt. Die Effektbasislacke enthalten Effektpigmente, die einen sogenannten Helligkeits- und/oder Farbflop bewirken. Ausgehend von reinen Metallschuppenpigmenten zur Erzeugung eines Helligkeitsflops, z. B. aus Aluminium, Titan oder Kupfer, ist eine Vielzahl weiterer Effektpigmente entwickelt worden, die für den Einsatz in Effektbasislacken geeignet sind. Beispiele für weitere Effektpigmente sind Interferenzpigmente, wie z. B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, z. B. titandioxidbeschichtetes oder mischoxidbeschichtetes Aluminium, beschichtete Glimmer, wie z. B. titandioxidbeschichteter Glimmer oder mischoxidbeschichteter Glimmer, Mikrotitandioxid und Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid (micaceous iron oxide), Molybdändisulfidpigmente, plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente und Bismutoxidchloridplättchen, beschichtete Glasflakes. Die mischoxidbeschichteten Aluminium- und Glimmerpigmente können mit organischen Pigmenten belegt sein. Es ist üblich, derartige Effektpigmente auch miteinander zu kombinieren, beispielsweise werden Aluminiumplättchenpigmente mit Interferenzpigmenten auf Glimmerbasis in Effektbasislacken für die Fahrzeuglackierung kombiniert.

In der älteren, noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 42 40 743.5 werden Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit beschrieben, die aus orientierten dreidimensional vernetzten Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen und in Beschichtungsmitteln eingesetzt werden können.

In der EP-A-0 357 844 werden wasserverdünnbare Überzugsmittel beschrieben, die eine Kombination von Flop-Effektpigmenten und eingekapselten thermochromen Flüssigkristallen enthalten. Damit hergestellte Überzüge wechseln ihren Farbeindruck reversibel in Abhängigkeit von der Temperatur. Bevorzugt werden diese Überzüge auf dunkle Untergründe, insbesondere schwarze Untergründe, appliziert.

Aufgabe der Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Mehrschichtlackierungen mit neuartigen Farbeffekten, wobei der Farbeindruck unabhängig von der Temperatur sein soll.

Es hat sich gezeigt, daß diese Aufgabe gelöst wird durch das einen Gegenstand der Erfindung bildende Verfahren zur Mehrschichtlackierung von Substraten durch Auftrag einer Basislackschicht auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat und Überlackieren mit einem transparenten Überzugsmittel, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Basislackschicht erstellt durch Auftrag von

A) einem ersten Überzugsmittel, das ein oder mehrere plättchenförmige Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus ori-

tierten, dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen, und/oder ein oder mehrere davon unterschiedliche lackübliche Effektpigmente, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere farbige Absorptionspigmente und/oder Füllstoffe enthält, und anschließenden Auftrag von

B) einem zweiten Überzugsmittel, das transparent ist und das ein oder mehrere plättchenförmige Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus orientierten, dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen, und von den im ersten Überzugsmittel A) verwendeten plättchenförmigen Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus orientierten, dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen, verschieden sind, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren davon unterschiedlichen lacküblichen Effektpigmenten, einem oder mehreren farbigen Absorptionspigmenten und/oder Füllstoffen enthält, worauf mit

C) einem transparenten, farblosen Überzugsmittel überlackiert wird.

Enthalten sowohl Überzugsmittel (A) als auch Überzugsmittel (B) ein oder mehrere plättchenförmige Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus orientierten, dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen, so sind die in Überzugsmittel (A) enthaltenen derartigen Pigmente verschieden von den in Überzugsmittel (B) enthaltenen.

Dabei kann der aus den Überzugsmitteln (A), (B) und (C) hergestellte Überzug vor dem Auftrag der jeweils nachfolgenden Überzugsschicht getrocknet oder eingearbeitet werden. Bevorzugt wird jedoch nach dem dem Fachmann allgemein bekannten Naß-in-Naß-Applikationsverfahren gearbeitet.

Das Überzugsmittel (A) enthält ein oder mehrere lackübliche Bindemittel, ein oder mehrere plättchenförmige Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus orientierten, dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen, und/oder ein oder mehrere davon unterschiedliche lackübliche Effektpigmente, gegebenenfalls einen oder mehrere Vernetzer, gegebenenfalls ein oder mehrere farbige Absorptionspigmente und/oder Füllstoffe, sowie gegebenenfalls lackübliche Additive. Das Überzugsmittel (A) kann deckend oder transparent sein. Bevorzugt ist es deckend und es enthält bevorzugt von plättchenförmigen Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus orientierten, dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen, unterschiedliche lackübliche Effektpigmente.

Das Überzugsmittel (B) enthält ein oder mehrere lackübliche Bindemittel, ein oder mehrere plättchenförmige Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus orientierten, dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen und von den gegebenenfalls im Überzugsmittel (A) enthaltenen verschieden sind, gegebenenfalls ein oder mehrere davon unterschiedliche lackübliche Effektpigmente, gegebenenfalls einen oder mehrere Vernetzer, gegebenenfalls ein oder mehrere farbige Absorptionspigmente und/oder Füllstoffe, so-

wie gegebenenfalls lackübliche Additive. Das Überzugsmittel (B) ist transparent.

Bei den Überzugsmitteln (A) und (B) handelt es sich bevorzugt um wäßrige oder nicht-wäßrige Basislacke.

Bei dem Überzugsmittel (C) handelt es sich um ein Klarlacküberzugsmittel, welches ein oder mehrere lackübliche Bindemittel und gegebenenfalls einen oder mehrere Vernetzer und lackübliche Additive enthält.

Die in den Überzugsmitteln (B) und gegebenenfalls (A) enthaltenen Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus orientierten dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen, werden in der Folge als LCP-Pigmente (LCP = liquid crystal polymer) bezeichnet. Die LCP-Pigmente können erhalten werden, indem ein oder mehrere dreidimensional vernetzbare flüssigkristalline Substanzen mit chiraler Phase orientiert werden, danach dreidimensional vernetzt werden und anschließend auf die erwünschte Korngröße zerkleinert werden. Dies kann beispielsweise so geschehen, daß die dreidimensional vernetzbaren flüssigkristallinen Substanzen mit chiraler Phase nach dem Aufbringen auf eine Unterlage in dünner Schicht, beispielsweise durch Aufrakeln, auf dieser Unterlage vernetzt, danach von der Unterlage abgelöst und auf die gewünschte Kornfeinheit zerkleinert werden. Dabei entstehen plättchenförmige Pigmente, die an sich farblos und transparent sind. Durch geeignete chemische Strukturbildungsmaßnahmen bezüglich des molekularen Aufbaus können LCP-Pigmente mit unterschiedlichen wirksamen Interferenzfarben hergestellt werden. Die plättchenförmigen LCP-Pigmente haben bevorzugt einen Durchmesser von 1 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 10 bis 60 µm und eine Dicke von 3 bis 15 µm, besonders bevorzugt 5 bis 10 µm.

Erfnungsgemäß können beispielsweise solche LCP-Pigmente in den Überzugsmitteln (B) und gegebenenfalls (A) verwendet werden, wie sie in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung P 42 40 743.5 beschrieben werden, auf die hier Bezug genommen wird. Auch auf die dort beschriebenen Ausgangssubstanzen zur Herstellung der LCP-Pigmente sowie Details zu deren Herstellungsverfahren wird hier Bezug genommen.

Nach der deutschen Patentanmeldung P 42 40 743.5 besitzen flüssigkristalline Substanzen, die als Ausgangssubstanzen für die Herstellung der LCP-Pigmente geeignet sind, eine verdrillte Struktur mit einer Ganghöhe, die einer Wellenlänge des Lichtes im Bereich von UV bis IR entspricht. Diese Struktur findet sich beispielsweise bei cholesterischen Flüssigkristallen. Cholesterische Flüssigkristalle, oder allgemein flüssigkristalline Substanzen mit chiraler Phase, die eine verdrillte Struktur mit einer gewünschten Ganghöhe besitzen, können aus nematischen, smektischen oder diskotischen Strukturen erhalten werden, indem man ihnen eine chirale Substanz zusetzt. Art und Anteil der chiralen Substanz bestimmen die Ganghöhe der verdrillten Struktur und damit die Wellenlänge des reflektierten Lichtes. Die Verdrillung der Struktur kann sowohl links- als auch rechtshändig sein. Die Ausgangssubstanzen müssen zudem polymerisierbare, polykondensierbare oder einer Polyaddition zugängliche Gruppen, von denen zumindest ein Teil in Form di-, tri- oder höherfunktioneller Bausteine vorliegt, enthalten. Beispiele für solche Gruppen sind Methacryloxy- und Acryloxygruppen.

Geeignete Materialien und ihre Herstellung sind beispielsweise in DE-C2-36 04 757, in EP-A-2 358 208, in

EP-A-0 066 137 (entspricht US 4 388 453) oder in der in D.J. Broer et al in 14. Int. Liquid Conf., Abstracts II, 921 (1992) genannten Literatur beschrieben.

Bevorzugt geeignet sind dreidimensional vernetzbare Polyorganosiloxane nach EP-A-0 358 208.

Als Ausgangsstoffe zur Herstellung der LCP-Pigmente können jedoch grundsätzlich alle cholesterischen Flüssigkristalle dienen. Es kann eine Art von cholesterischem Flüssigkristall, es kann aber auch ein Gemisch aus mindestens zwei dieser Flüssigkristalle eingesetzt werden. Zusätzlich zu diesen Flüssigkristallen können als weitere Komponenten andere Farbstoffe und/oder Pigmente bei der Herstellung der LCP-Pigmente eingesetzt werden. Es kann ein Farbstoff, es können auch Gemische aus mindestens zwei Farbstoffen eingesetzt werden.

Der einzusetzende Farbstoff ist in einer bevorzugten Ausführungsform ein Pigment, z. B. Gasruß. Der einzusetzende Farbstoff ist in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform im eingesetzten Flüssigkristall(gemisch) löslich. Vorzugsweise wird kein Gemisch von mehreren cholesterischen flüssigkristallinen Substanzen, sondern eine einzelne reine cholesterische flüssigkristalline Substanz eingesetzt.

Das Zumischen der Pigmente und/oder Farbstoffe zu den übrigen Ausgangssubstanzen erfolgt in üblicher Art und Weise, beispielsweise durch Einrühren. Das Zumischen der Farbstoffe und/oder Pigmente bewirkt im LCP-Pigment eine Kombination der winkelabhängigen Farbeffekte der flüssigkristallinen Substanzen mit dem oder den bekannten Farbeffekten der jeweiligen zugesetzten Stoffe. Das Zumischen dieser Stoffe ändert jedoch nichts an den weiteren Verfahrensschritten zur Herstellung der LCP-Pigmente.

Eine jeweils gewünschte LCP-Pigmentfarbe kann auch dadurch erhalten werden, daß definierte Flüssigkristall-Grundmischungen in geeigneten Mengenverhältnissen gemischt werden. Auch in diesem Falle ändern sich die weiteren Verfahrensschritte zur Herstellung der LCP-Pigmente nicht. Die weitere Beschreibung des Herstellungsverfahrens gilt daher für alle Varianten der LCP-Pigmente.

Flüssigkristalle mit verdrillten Phasen bilden ihre optischen Eigenschaften erst dann aus, wenn die einzelnen Molekülen in Schichten angeordnet sind und innerhalb einer Schicht einheitlich geordnet sind. Die Moleküle ändern dabei von Schicht zu Schicht ihre Vorzugsrichtung, so daß schraubenförmige Strukturen entstehen. Um dies zu erreichen, werden die Moleküle mittels bekannter Methoden wie beispielsweise durch Orientierungsschichten oder elektrische oder magnetische Felder orientiert. Solche Methoden sind beispielsweise aus den folgenden Literaturstellen bekannt: CA113 (22), 201523y; CA113 (14), 124523u; CA112 (18), 169216s; CA112 (16), 149138q; CA112 (4), 21552c; CA111 (16), 144258y; CA111 (4), 24780r.

Bei der Herstellung der LCP-Pigmente werden die als Beispiele genannten Ausgangssubstanzen in bekannter Weise orientiert. Dies kann beispielsweise durch Aufrakeln auf eine Metall-, Kunststoff- oder Glasunterlage geschehen. Das Aufrakeln flüssigkristalliner Polyorganosiloxane auf eine Folie ist beispielsweise aus der EP-A-0 358 208 bekannt.

Die Vernetzung der orientierten flüssigkristallinen Substanzen erfolgt, wie für das jeweilige Material aus dem Stand der Technik bekannt. So können beispielsweise flüssigkristalline Polyorganosiloxane nach dem in der EP-A-0 066 137 beschriebenen Verfahren thermisch

vernetzt werden.

Die in der EP-A-0 358 208 beschriebenen flüssigkristallinen Polyorganosiloxane lassen sich photochemisch beispielsweise durch Bestrahlen mit UV-Licht dreidimensional vernetzen. Einen Überblick über Verfahren, orientierte Ausgangsstoffe photochemisch zu vernetzen, findet man bei C.G. Roffey, Photopolymerisation of Surface Coatings, (1982) John Wiley & Sons, Chichester, Seiten 137 bis 208.

Beispiele für die in Überzugsmittel (A) bevorzugt enthaltenen und gegebenenfalls zusätzlich zu den LCP-Pigmenten im Überzugsmittel (B) verwendbaren, im allgemeinen plättchenförmigen Effektpigmente sind die üblichen, beispielsweise in Effektlacken verwendeten Pigmente, wie Metallpigmente, z. B. aus Titan, Aluminium oder Kupfer, Interferenzpigmente, wie z. B. metalloxidbeschichtete Metallpigmente, z. B. titandioxidbeschichtetes oder mischoxidbeschichtetes Aluminium, beschichteter Glimmer, z. B. titandioxidbeschichteter oder mischoxidbeschichteter Glimmer, Mikrotitandioxid und Graphiteffektpigmente, plättchenförmiges Eisenoxid (micaceous iron oxide), Molybdändisulfidpigmente, plättchenförmige Kupferphthalocyaninpigmente und Bismutoxidchloridplättchen, beschichtete Glasflakes. Die mischoxidbeschichteten Aluminium- und Glimmerpigmente können mit organischen Pigmenten belegt sein.

Der besondere Farbeindruck bzw. -effekt der nach dem erfundengemäßen Verfahren hergestellten Mehrschichtlackierung ergibt sich durch parallele Ausrichtung der plättchenförmigen LCP-Pigmente und der gegebenenfalls zusätzlich enthaltenen Effektpigmente. Aufgrund der regelmäßigen Struktur der LCP-Pigmente und der gleichmäßigen molekularen Anordnung innerhalb der flüssigkristallinen Einheiten kommt es zu starken Interferenzerscheinungen mit dem einfallenden Licht. Sind in der nach dem erfundengemäßen Verfahren hergestellten Mehrschichtlackierung neben den LCP-Pigmenten weitere Effektgeber vorhanden, so kommt es zu einer Überlagerung des Farbeindrucks mit den üblichen coloristischen Eigenschaften dieser weiteren Effektgeber. Der Farbeindruck der Mehrschichtlackierung wechselt nicht nur abhängig vom Einfallswinkel des Lichtes, sondern zusätzlich vom Betrachtungswinkel. Dies resultiert beispielsweise bei der Betrachtung eines derartig lackierten dreidimensionalen Gegenstandes in einem über das ganze Objekt sich ändernden Farbeindruck.

Die Überzugsmittel (A) und (B) können physikalisch trocknend oder unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzbar sein. Bei den unter Ausbildung kovalenter Bindungen vernetzenden Überzugsmitteln kann es sich um selbst- oder fremdvernetzende Systeme handeln. Es können ein- oder zweikomponentige Systeme sein. Es kann sich um wäßrige Überzugsmittel oder um solche auf Lösemittelbasis handeln.

In den wäßrigen Überzugsmitteln (A) und/oder (B) sind wasserverdünnbare Bindemittel enthalten. Diese enthalten zur Gewährleistung ihrer Wasserverdünnbarkeit Hydrophilie verleihende nicht-ionische und/oder ionische Gruppen.

Beispiele für geeignete nicht-ionisch stabilisierte Bindemittel sind solche Bindemittel, deren Wasserverdünnbarkeit durch Einbau von Polyethersegmenten in das Harzmolekül erreicht wird. Beispiele für derartig stabilisierte Polyurethan- bzw. Polyurethanacrylharze sind in der EP-A-0 354 261, EP-A-0 422 357 und EP-A-0 424 705 beschrieben.

Bei den wasserverdünnbaren ionische Gruppen tragenden Bindemitteln kann es sich um kationische oder um anionische Gruppen tragende Bindemittel handeln.

Beispiele für geeignete kationisch stabilisierte Bindemittel sind in der DE-A-40 11 633 beschrieben. Es handelt sich um vollständig oder teilweise neutralisierte kationische (Meth)acrylcopolymere, Polyester-, Polyurethan- und/oder Polyurethanharnstoffharze, insbesondere mit einem Zahlenmittel der Molmasse (Mn) von 500 bis 500 000, einer OH-Zahl von 0 bis 450, einer Aminzahl von 20 bis 200 und einer Glasübergangstemperatur von -50 bis +150°C.

Bevorzugt sind Bindemittel, die über anionische Gruppen stabilisiert sind. Es handelt sich dabei um ein oder mehrere filmbildende Harze, wie sie in wäßrigen Überzugsmitteln, insbesondere in wäßrigen Basislakken, üblich sind. Die filmbildenden Harze können beispielsweise Polyester-, (Meth)acrylcopolymer- oder bevorzugt Polyurethanbasis haben. Sie können selbst- oder fremdvernetzend oder physikalisch trocknend sein. Beispiele für geeignete wasserverdünnbare (Meth)acrylcopolymere sind in der EP-A-0 399 427 und EP-A-0 287 144 beschrieben.

Beispiele für geeignete wasserverdünnbare Polyesterharze sind in der DE-A-29 26 854, DE-A-38 32 142 und der EP-A-0 301 300 beschrieben.

Es ist auch möglich Gemische von Bindemitteln einzusetzen. Besonders geeignete Bindemittel sind solche, in denen (Meth)acrylcopolymer und Polykondensationsharz kovalent oder in Form interpenetrierender Harzmoleküle verbunden vorliegen. Beispiele für eine verwendbare derartige Kombination von (Meth)acrylcopolymer und Polyesterharz sind in der EP-A-0 226 171 beschrieben.

Beispiele für die besonders bevorzugten anionisch stabilisierten Polyurethanharze sind in der Literatur in großer Vielfalt beschrieben. Es handelt sich dabei um wäßrige Polyurethandispersionen oder -lösungen oder um solche Bindemittel, in denen (Meth)acrylcopolymer und Polyurethanharz kovalent oder in Form interpenetrierender Harzmoleküle verbunden vorliegen. Geeignete Polyurethandispersionen sind stabile, wäßrige Dispersionen mit einem Festkörper von 20 bis 50 Gew.-%. Das Gewichtsmittel der Molmasse (Mw) der Harze kann in weiten Grenzen schwanken, z. B. von 1000 bis 500 000.

Weitere Beispiele für verwendbare Polyurethandispersionen sind solche, die durch Kettenverlängerung isocyanatfunktioneller Prepolymerer mit Polyamin und/oder Polyol hergestellt werden können. Sie werden beispielsweise in den EP-A-0 089 497, EP-A-0 228 003, DE-A-36 28 124 und EP-A-0 512 524 beschrieben.

Weitere Beispiele sind Polyurethandispersionen, die durch Kettenverlängerung isocyanatfunktioneller Prepolymerer mit Wasser hergestellt werden können, wie z. B. in der DE-A-39 15 459 und der DE-A-42 24 617 dargestellt.

Es können auch Polyurethandispersionen verwendet werden, die durch Kettenverlängerung von gegenüber Polyisocyanaten reaktiven, aktiven Wasserstoff enthaltenden Polyurethanprepolymeren mit Polyisocyanaten hergestellt werden, wie z. B. in DE-A-39 03 804 und DE-A-40 01 841 beschrieben.

Weitere Beispiele für verwendbare anionisch stabilisierte Polyurethan(PU)-Dispersionen sind in der DE-A-42 28 510 beschrieben. Dabei handelt es sich um wäßrige Polyurethanharzdispersionen, die erhältlich sind durch Kettenverlängerung von

- einem oder mehreren Polyurethanharzen, die mindestens eine CH-acide Gruppe im Molekül enthalten, durch Umsetzung in wäßrigem oder nicht-wäßrigem Medium, mit
  - mindestens einer Verbindung, die mit mindestens zwei CH-aciden Gruppen reagieren kann und
    - gegebenenfalls Überführen eines im nicht-wäßrigen Medium erhaltenen Reaktionsproduktes in die wäßrige Phase.

Beispiele für anionisch stabilisierte polyurethanbasierende Bindemittel, in denen (Meth)acrylcopolymer und Polyurethanharz kovalent oder in Form interpenetrierender Harzmoleküle verbunden vorliegen, sind z. B. in den EP-A-0 353 797, EP-A-0 297 576, DE-A-41 22 265 und DE-A-41 22 266 beschrieben. Es handelt sich um Polymerhybride, die durch Emulsionspolymerisation radikalisch polymerisierbarer Monomerer in Gegenwart von anionisch stabilisierten Polyurethanen, die gegebenenfalls auch ungesättigt funktionalisiert sind, hergestellt werden.

Die Überzugsmittel (A) und/oder (B) können ein wäßriges Bindemittel enthalten, es können aber auch mehrere wäßrige Bindemittel in Kombination vorliegen. Bevorzugt sind in den wäßrigen Überzugsmitteln wäßrige Bindemittel auf Basis anionisch stabilisierter Polyurethane enthalten. Es kann zweckmäßig sein, wenn ein Teil, z. B. bis zu 50 Gew.-%, der Polyurethan-Bindemittel durch Harze auf Basis einer Kombination aus (Meth)acrylcopolymer und Polyesterharz ersetzt wird.

Weiterhin können wasserverdünnbare Bindemittel auf Cellulosebasis enthalten sein.

In den Überzugsmitteln (A) und/oder (B) auf Lösemittelbasis sind in organischen Lösemitteln gelöste oder dispergierte Bindemittel enthalten. Als filmbildende Bindemittel können beispielsweise Polyester-, Alkyd-, Polyurethan-, Poly(meth)acrylatharze und/oder Harze auf Celluloseesterbasis, wie z. B. Celluloseacetobutyrat, enthalten sein. Beispiele für derartige Bindemittelsysteme sind beschrieben in der EP-A-0 289 997, WO-9 100 895, DE-A-37 15 254, DE-A-39 13 001, DE-A-41 15 948 und DE-A-42 18 106.

Zur Bereitung der Überzugsmittel (A) und/oder (B) können verschiedene Vernetzer, wie beispielsweise Formaldehyd-Kondensationsharze, wie Phenol-Formaldehydkondensationsharze und Amin-Formaldehydkondensationsharze, sowie freie oder blockierte Polyisocyanate verwendet werden. Die Vernetzer können einzeln oder im Gemisch eingesetzt werden. Das Mischungsverhältnis Vernetzer zu Bindemittelharz beträgt bevorzugt 10 : 90 bis 40 : 60, besonders bevorzugt 20 : 80 bis 30 : 70, jeweils bezogen auf das Festkörnergewicht.

Zu als Vernetzer geeigneten Aminharzen zählen beispielsweise alkylierte Kondensate, die durch Umsetzung von Aminotriazinen und Amidotriazinen mit Aldehyden hergestellt werden. Nach bekannten technischen Verfahren werden Amine oder Aminogruppen tragende Verbindungen wie Melamin, Guanamin, Acetoguanamin, Benzoguanamin, Dicyandiamid oder Harnstoff in Gegenwart von Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol oder Hexanol mit Aldehyden, insbesondere Formaldehyd, kondensiert. Beispiele für derartige Harze und ihre Herstellung werden in "Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie", 1963, Seite 357, beschrieben. Diese Produkte sind im Handel erhältlich.

Als Vernetzungsmittel können auch freie oder blockierte Polyisocyanate eingesetzt werden. Bei den Polyisocyanaten handelt es sich um beliebige organische Di-

und/oder Polyisocyanate mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder weniger bevorzugt aromatisch gebundenen freien Isocyanatgruppen, die bei Raumtemperatur flüssig sind oder durch Zusatz organischer Lösemittel verflüssigt sind oder in gelöster Form bei 23°C im allgemeinen eine Viskosität von 0,5 bis 2000 mPa·s, vorzugsweise über 1 und unter 1000 mPa·s, besonders bevorzugt unter 200 mPa·s aufweisen. Als Diisocyanate sind solche bevorzugt, die etwa 3 bis etwa 36, insbesondere etwa 8 bis 15 Kohlenstoffatome enthalten. Beispiele für geeignete Diisocyanate sind Hexamethylendiisocyanat, Tetramethylxylendiisocyanat, Isophorodiisocyanat.

Bevorzugt werden Polyisocyanate von höherer Isocyanatfunktionalität verwendet, beispielsweise durch Di- und/oder Trimerisierung vorstehend genannter Diisocyanate hergestellte Polyisocyanate. Weitere Beispiele sind durch Umsetzung der vorstehend genannten Diisocyanate mit Wasser hergestellte Biuretgruppen enthaltende Polyisocyanate oder durch Umsetzung mit Polyolen hergestellte Urethangruppen enthaltende Polyisocyanate.

Im Fall der blockierten Polyisocyanate können beliebige für die Vernetzung geeignete organische Polyisocyanate, z. B. die vorstehend genannten, benutzt werden, bei denen die Isocyanatgruppen mit einer Verbindung umgesetzt worden sind, so daß das gebildete blockierte Polyisocyanat gegenüber Hydroxylgruppen und Wasser bei Raumtemperatur beständig ist, bei erhöhten Temperaturen, in der Regel im Bereich von etwa 90 bis etwa 250°C, aber reagiert.

Die blockierten Polyisocyanate, die als Vernetzer eingesetzt werden können, können mit üblichen flüchtigen einwertigen Blockierungsmitteln blockiert sein, wie sie z. B. in der Lackchemie eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind verschiedene Alkohole, Oxime, Phenole, Amine, beta-Ketoerbindungen, Phthalimid usw. Die Polyisocyanate können innerhalb eines Moleküls mit gleichen oder verschiedenen Blockierungsmitteln blockiert sein. Als Vernetzer können auch Gemische unterschiedlich blockierter Polyisocyanate verwendet werden, sowie auch Polyisocyanate, die intramolekular unterschiedlich blockiert sind.

Weiterhin können die Überzugsmittel (A) und/oder (B) dem Fachmann bekannte auf dem Lacksektor übliche Polymermikroteilchen enthalten. Es können vernetzte oder unvernetzte Mikroteilchen eingesetzt werden. Beispiele für solche Polymermikroteilchen sind in der EP-A-0 038 127 und EP-A-0 234 362 beschrieben.

Weiterhin können die Überzugsmittel (A) und/oder (B) lacktechnische Additive enthalten, beispielsweise rheologiebeeinflussende Mittel, wie hochdisperse Kieselsäure, anorganische Schichtsilikate oder polymere Harnstoffverbindungen. Als Verdicker in den wäßrigen Überzugsmitteln wirken auch beispielsweise wasserlösliche Celluloseether wie Hydroxyethylcellulose, Methylcellulose oder Carboxymethylcellulose, sowie synthetische Polymere mit ionischen und/oder assoziativ wirkenden Gruppen wie Polyvinylalkohol, Poly(meth)acrylamid, Poly(meth)acrylsäure, Polyvinylpyrrolidon, Styrol-Maleinsäureanhydrid- oder Ethylen-Maleinsäure-anhydrid-Copolymere und ihre Derivate oder auch hydrophob modifizierte ethoxylierte Polyurethane oder Polyacrylate. Es können beispielsweise auch Antiaabsetzmittel, Verlaufsmittel, Lichtschutzmittel (beispielsweise vom HALS-Typ, vom Benztriazol-Typ, Mikrotitandioxid), Antischaummittel, wie beispielsweise silikonhaltige Verbindungen, Netzmittel sowie haftvermitteln-

de Substanzen eingesetzt werden. Zur Beschleunigung einer Härtung können gegebenenfalls Katalysatoren eingesetzt werden.

In den wäßrigen Überzugsmittern (A) und/oder (B) können auch geringe Mengen von Lösemitteln vorhanden sein, beispielsweise übliche lacktechnische Lösungsmittel. Diese können aus der Herstellung der Bindemittel stammen oder werden separat zugegeben. Beispiele für solche Lösungsmittel sind ein- oder mehrwertige Alkohole, z. B. Propanol, Butanol, Hexanol; Glycolether oder -ester, z. B. Diethylenglykoldialkylether, Dipropylenglykoldialkylether, jeweils mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkyl, Ethoxypropanol, Butylglykol; Glykole, z. B. Ethylenglykol, Propylenglykol und deren Oligomere, N-Methylpyrrolidon sowie Ketone wie Methylmethyleketon, Aceton, Cyclohexanon; aromatische oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, z. B. Toluol, Xylool oder lineare oder verzweigte, aliphatische C<sub>6</sub>- bis C<sub>12</sub>-Kohlenwasserstoffe.

In den nicht-wäßrigen Überzugsmittern (A) und/oder (B) sind lackübliche organische Lösemittel enthalten, wie z. B. Aromaten, z. B. Toluol, Xylole, Ethylbenzol, Solvesso 100® (Gemisch aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 153 bis 180°C); Ester, z. B. Ethylacetat, Butylacetat, Amylacetat; Glycolether-ester, z. B. Ethoxypropylacetat, Ethylglykolacetat, Methoxypropylacetat; Glycolether, z. B. Ethylenglykoldimethylether; Ketone, z. B. Methylmethyleketon, Diisobutylketon, Cyclohexanon, Isophoron; Alkohole, z. B. Propanol, Hexanol, Isobutanol.

Handelt es sich bei den Überzugsmittern (A) und/oder (B) um wäßrige Überzugsmittel, bevorzugt um Wasserbasislacke, können Neutralisationsmittel enthalten sein. Wäßrige Überzugsmittel auf Basis kationisch stabilisierter Bindemittel enthalten Säuren als Neutralisationsmittel. Beispiele sind Ameisensäure, Essigsäure und Milchsäure. Wäßrige Überzugsmittel auf Basis anionisch stabilisierter Bindemittel enthalten Basen als Neutralisationsmittel. Beispiele sind Ammoniak oder organische Amine wie Triethylamin, N-Methylmorpholin, Aminoalkohole wie Dimethylisopropanolamin, Dimethylethanolamin, 2-Amino-2-methylpropanol-1.

Das transparente oder bevorzugt deckende Überzugsmittel (A) enthält, wie vorstehend beschrieben, mindestens ein LCP- und/oder davon unterschiedliches Effektpigment, gegebenenfalls ein oder mehrere anorganische und/oder organische farbgebende Absorptionspigmente, gegebenenfalls einen oder mehrere Füllstoffe sowie gegebenenfalls einen oder mehrere lösliche organische Farbstoffe. Im Falle des Vorhandenseins von Absorptionspigmenten und Farbstoffen sind diese bevorzugt dunkler Natur, da der erfindungsgemäß angestrebte besondere Farbeffekt dann besonders verstärkt wird. Die Absorptionspigmente und Farbstoffe können bezüglich ihres Farbtöns der wirksamen Interferenzfarbe der gegebenenfalls enthaltenen LCP-Pigmente angepaßt sein oder sich davon unterscheiden. Bevorzugt enthält das Überzugsmittel (A) nur ein LCP- und/oder Effektpigment. Es können aber auch Mischungen von LCP-Pigmenten unterschiedlicher wirksamer Interferenzfarben und Mischungen von weiteren Effektpigmenten eingesetzt werden. Bevorzugt ist im Überzugsmittel A) mindestens ein anorganisches oder organisches farbgebendes Absorptionspigment enthalten.

Das transparente Überzugsmittel (B) enthält, wie vorstehend beschrieben, mindestens ein LCP-Pigment, gegebenenfalls mindestens ein weiteres Effektpigment und gegebenenfalls ein oder mehrere anorganische und/oder organische farbgebende Absorptionspigmente, ge-

gebenenfalls einen oder mehrere Füllstoffe sowie gegebenenfalls einen oder mehrere lösliche organische Farbstoffe. Die Absorptionspigmente und Farbstoffe können bezüglich ihres Farbtöns der wirksamen Interferenzfarbe der LCP-Pigmente angepaßt sein oder sich davon unterscheiden. Bevorzugt enthält das Überzugsmittel (B) nur ein LCP-Pigment und im Falle des Vorhandenseins weiterer Effektgeber nur ein Effektpigment. Es können aber auch Mischungen von LCP-Pigmenten unterschiedlicher wirksamer Interferenzfarben und Mischungen von weiteren Effektpigmenten eingesetzt werden. Es sind bevorzugt keine zusätzlichen Farbstoffe oder Absorptionspigmente enthalten. Über die Mischung mehrerer LCP-Pigmente unterschiedlicher wirksamer Interferenzfarben sind der Einstellung aller denkbaren Farbschattierungen keine Grenzen gesetzt.

Beispiele für im Überzugsmittel (A) und/oder (B) verwendbare farbgebende Absorptionspigmente und/oder Füllstoffe, die organischer oder anorganischer Natur sein können, sind Titandioxid, Eisenoxidpigmente, Ruß, Siliziumdioxid, Bariumsulfat, Talkum, Azopigmente, Phthalocyaninpigmente, Chinacridon- oder Pyrrolopyrrolpigmente.

Im Falle nicht-wäßriger Überzugsmittel (A) und/oder (B) werden die LCP-Pigmente in das in organischer Phase vorliegende Bindemittel direkt eingerührt. Die von den LCP-Pigmenten unterschiedlichen Effektpigmente werden beispielsweise wie folgt in die Überzugsmittel eingearbeitet; Interferenzpigmente werden analog den LCP-Pigmenten eingearbeitet, während z. B. in Form einer handelsüblichen Paste vorliegende Metallplättchenpigmente zunächst in einem geeigneten Lösemittel, beispielsweise in einem der vorstehend genannten Lösemittel, aufgeschlämmt werden, bevor sie dem in organischer Phase vorliegenden Bindemittel zugegeben werden.

Die farbgebenden Absorptionspigmente und/oder Füllstoffe werden im allgemeinen in einem Teil der Bindemittel angerieben oder es kann in einem speziellen Pastenharz angerieben werden. Das Anreiben geschieht in üblichen dem Fachmann bekannten Aggregaten. Danach wird mit dem restlichen Anteil des Bindemittels oder des Pastenharzes zur fertigen Farbpigmentanreitung komplettiert.

Im Falle wäßriger Überzugsmittel (A) und/oder (B) werden die pulverförmigen LCP-Pigmente zunächst mit bevorzugt wasserverdünnbaren organischen Lösemitteln und Additiven zu einer Paste verarbeitet. Es kann zweckmäßig sein bei der Herstellung der Paste die vorstehend beschriebenen wasserverdünnbaren Bindemittel und/oder ein Pastenharz zuzusetzen. Die von den LCP-Pigmenten unterschiedlichen Effektpigmente werden z. B. in Form einer handelsüblichen Paste vorgelegt, mit wasserverdünnbarem organischen Lösemittel und Additiven versetzt und anschließend mit der wäßrigen Harzlösung unter Scheren vermischt. Pulverförmige Effektpigmente werden zunächst mit Lösemittel und Additiven zu einer Paste verarbeitet.

Die farbgebenden Absorptionspigmente und/oder Füllstoffe werden im allgemeinen in einem Teil der wasserverdünnbaren Bindemittel angerieben.

Bevorzugt kann das Anreiben auch in einem speziellen wasserverdünnbaren Pastenharz geschehen. Ein Beispiel für ein in wäßrigen Überzugsmitteln (A) und/oder (B) bevorzugt einsetzbares Pastenharz auf Basis eines anionisch stabilisierten Polyurethanharzes findet sich in der DE-A-40 00 889. Das Anreiben geschieht in üblichen dem Fachmann bekannten Aggregaten. Da-

nach wird mit dem restlichen Anteil des wäßrigen Bindemittels oder des wäßrigen Pastenharzes zur fertigen Farbpigmentanreitung komplettiert.

Bei der Verarbeitung der plättchenförmigen LCP-Pigmente und der weiteren Effektpigmente ist darauf zu achten, daß diese beim Vermischen nicht mechanisch beschädigt werden.

Sind in den Überzugsmitteln Pastenharze vorhanden, so addieren sich diese zu Bindemittel plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer.

Als Überzugsmittel (C) sind grundsätzlich alle bekannten Klarlacke oder transparent farblos pigmentierten Überzugsmittel geeignet. Hierbei können sowohl lösungsmittelhaltige Ein- oder Zweikomponentenklarlacke, wasserlösliche Klarlacke oder Pulverlacke eingesetzt werden. Die Klarlacke enthalten chemisch vernetzende Bindemittel sowie gegebenenfalls Vernetzer und lackübliche Hilfsstoffe, wie z. B. Katalysatoren, Verlaufsmittel und Lichtschutzmittel. Als Bindemittelbasis der Klarlacke werden beispielsweise bevorzugt Polyester-, Polyurethan- und/oder Poly(meth)acrylatharze eingesetzt. Als Vernetzer können beispielsweise Melamin- und/oder Isocyanatderivate eingesetzt werden.

Beispiele für ein-(1K) und zweikomponentige (2K) nicht-wäßrige Klarlacksysteme, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Überzugsmittel (C) eingesetzt werden können, findet man in DE-A-38 26 693, DE-A-40 17 075, DE-A-41 24 167, DE-A-41 33 704, DE-A-42 04 518, DE-A-42 04 611, EP-A-0 257 513, EP-A-0 408 858, EP-A-0 523 267, EP-A-0 557 822, WO-92 11 327.

Beispiele für ein-(1K) oder zweikomponentige (2K) Wasserklarlacksysteme, die im erfindungsgemäßen Verfahren als Überzugsmittel (C) eingesetzt werden können, findet man in DE-A-39 10 829, DE-A-40 09 931, DE-A-40 09 932, DE-A-41 01 696, DE-A-41 32 430, DE-A-41 34 290, DE-A-42 03 510, EP-A-0 365 098, EP-A-0 365 775, EP-A-0 496 079, EP-A-0 546 640.

Das Überzugsmittel (A), bevorzugt ein Basislack, besitzt beispielsweise einen Festkörpergehalt von 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 30 Gew.-%. Das Verhältnis von Pigment zu Bindemittel im erfindungsgemäßen Überzugsmittel beträgt bevorzugt 0,03 : 1 bis 1 : 1, besonders bevorzugt 0,06 : 1 bis 0,6 : 1, jeweils bezogen auf das Festkörperge wicht. Das Verhältnis von LCP-Pigment und/oder weiterem Effektpigment zu Bindemittel im Überzugsmittel (A) beträgt bevorzugt 0,03 : 1 bis 0,5 : 1, besonders bevorzugt 0,06 : 1 bis 0,25 : 1. Bei den vorstehend die Gewichtsverhältnisse betreffenden Angaben bedeutet der Ausdruck "Bindemittel" das Bindemittel als solches plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer plus gegebenenfalls vorhandenem Pastenharz.

Das Überzugsmittel (B), bevorzugt ein Basislack, besitzt beispielsweise einen Festkörpergehalt von 10 bis 50 Gew.-%, bevorzugt von 15 bis 30 Gew.-%. Das Verhältnis von Pigment zu Bindemittel in den Überzugsmitteln beträgt bevorzugt 0,03 : 1 bis 1 : 1, besonders bevorzugt 0,06 : 1 bis 0,6 : 1, jeweils bezogen auf das Festkörperge wicht. Das Verhältnis von LCP-Pigment plus gegebenenfalls weiterem Effektpigment zu Bindemittel im Überzugsmittel (B) beträgt bevorzugt 0,03 : 1 bis 0,5 : 1, besonders bevorzugt 0,06 : 1 bis 0,25 : 1. Das Volumenverhältnis von LCP-Pigment zu gegebenenfalls weiterem Effektpigment beträgt bevorzugt zwischen 1 : 10 und 10 : 1. Bei den vorstehend die Gewichtsverhältnisse betreffenden Angaben bedeutet der Ausdruck

"Bindemittel" das Bindemittel als solches plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer plus gegebenenfalls vorhandenem Pastenharz.

Die Überzugsmittel (A) und (B) können nach üblichen Methoden appliziert werden. Bevorzugt werden sie durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von beispielsweise 10 bis 40 µm appliziert, wobei Überzugsmittel (A), die keine LCP-Pigmente enthalten, bevorzugt in Trockenschichtdicken von beispielsweise 10 bis 25 µm appliziert werden. Bevorzugt erfolgt die Applikation im Naß-in-Naß-Verfahren, d. h. vor Auftrag von Überzugsmittel (B) wird die aus Überzugsmittel (A) gebildete Schicht abgelüftet, z. B. bei 20 bis 80°C. Die beiden Basislackschichten können dann nach einer Ablüftphase, z. B. bei 20 bis 80°C, mit einem üblichen Klarlack in einer Trockenschichtdicke von bevorzugt 30 bis 80 µm überlackiert und gemeinsam mit diesem bei Temperaturen von beispielsweise 20 bis 140°C getrocknet oder vernetzt werden. Die Trocknungsbedingungen der Decklackschicht (Basislack A, B und Klarlack C) können beispielsweise bei 20 bis 150°C liegen. Für Reparaturzwecke sind beispielsweise Temperaturen von 20 bis 80°C bevorzugt. Für Zwecke der Serienlackierung sind im allgemeinen Temperaturen über 80°C, beispielsweise über 100°C bevorzugt.

Es kann zweckmäßig sein, die Klarlackschichtdicke im Bereich über 50 µm zu wählen, beispielsweise durch Auftrag zweier Klarlackschichten aus gleichen oder verschiedenen Flüssigklarlacken oder einer entsprechenden Pulverklarlackschicht.

Diese Mehrschichtlackierungen können auf verschiedenste Arten von Substraten aufgebracht werden. Im allgemeinen handelt es sich um metallische oder Kunststoffuntergründe. Diese sind häufig vorbeschichtet, d. h. Kunststoffsubstrate können z. B. mit einer Kunststoffgrundierung versehen sein, metallische Substrate besitzen im allgemeinen eine elektrophoretisch aufgebrachte Grundierung und gegebenenfalls eine oder mehrere weitere Lackschichten, wie z. B. eine Füllerschicht. Diese Schichten sind im allgemeinen ausgehärtet.

Handelt es sich bei dem Überzugsmittel (A) um ein deckendes Effektüberzugsmittel, dann ist es bevorzugt dunkelfarben. Im Falle transparenter Effektüberzugsmittel (A) handelt es sich bei den überzulackierenden Untergründen bevorzugt um dunkle Untergründe. Unter Untergrund ist in diesem Zusammenhang nicht nur ein an seiner Oberfläche mit einer dunklen Lackschicht versehenes Substrat zu verstehen, sondern auch ein in sich dunkel pigmentiertes Substrat, beispielsweise Kunststoffsubstrat. Beispiele für dunkle Lackschichten sind Grundierungen, z. B. elektrophoretisch oder durch Spritzlackierung aufgebrachte Grundierungen, Kunststoffgrundierungen, Füller- oder Steinschlagschutzschichten, aber auch unifarbane Basis- oder Decklackschichten. Die dunklen Substrate oder dunklen Lackschichten sind mit dunklen Absorptionspigmenten pigmentiert. Beispiele für dunkle Untergründe sind dunkelblau, dunkelrot, dunkelgrün oder bevorzugt dunkelgrau, besonders bevorzugt jedoch ist schwarz. Die Überzugsmittel (A) können natürlich auch auf hellere Untergründe appliziert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt die Herstellung farbbrillanter Mehrschichtlackierungen mit überraschend stark ausgeprägtem Farbflop, der überlagert werden kann durch die üblichen coloristischen Eigenschaften der gegebenenfalls zusätzlich zu den LCP-Pigmenten in den Basislackschichten der Mehrschichtlackierung enthaltenen weiteren Effektgeber. Der Farb-

eindruck der fertig lackierten Substrate wechselt in Abhängigkeit vom Einfallswinkel des Lichtes und zusätzlich vom Betrachtungswinkel, ist jedoch unabhängig von äußerem Temperatureinflüssen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Mehrschichtlackierungen entsprechen den heute üblichen Anforderungen in der Kraftfahrzeuglackierung. Das Verfahren ist somit geeignet für die Fahrzeugerstlackierung und -reparaturlackierung, es kann jedoch auch in anderen Bereichen, z. B. der Kunststofflackierung, insbesondere der Fahrzeugteilelackierung, eingesetzt werden.

### Beispiel 1

#### Polyorganosiloxane mit methacryloylfunktionellen Seitenketten

Eine Lösung aus 233 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäurecholesterinester (erhältlich gemäß DE-A-31 10 048), 178 g 4-(Prop-2-en-1-oxy)benzoësäure(4-trimethylsiloxyphenyl)ester (erhältlich gemäß EP-A-0 358 208, Seite 9, Abschnitt C) und 56,9 g Tetramethylcyclotetrasiloxan in 400 ml Toluol wurde in Gegenwart von 24 mg Dicyclopentadienplatinchlorid 1 Stunde und nach Zusatz einer Lösung von 1,2 NaOH in 50 ml Ethanol weitere 7 Stunden unter Rückfluß gekocht, um den Silylether zu spalten. Die Reaktionsmischung wurde auf 1/3 ihres Volumens im Rotationsverdampfer eingengt, mit 7,5 g p-Toluolsulfonsäure und 154 g Methacrylsäureanhydrid versetzt und 1 Stunde auf 100°C erwärmt. Nach dem Abdestillieren der flüchtigen Bestandteile wurde zweimal mit Methylenechlorid/Ethanol umgefällt.

Das Produkt hatte folgende physikalische und thermodynamische Daten:  
Glaspunkt: 14°C, Klärpunkt: 141°C.

### Beispiel 2

#### Darstellung eines polymerisierbaren Monomeren

##### Methacryloxybenzoësäure(4-ethylphenyl)ester

Eine Lösung von 16,9 g 4-Trimethylsilyloxybenzoësäure(4-ethyl)phenylester (hergestellt analog der Vorschrift in EP-A-0 358 208, Seite 9, Abschnitt C) in 15 ml Toluol und 10 ml Ethanol wurde eine Stunde unter Rückfluß gekocht und anschließend durch Erhitzen auf 100°C für 60 Minuten von flüchtigen Bestandteilen befreit. Die verbliebenen 13,3 g 4-Hydroxybenzoësäure(4-ethyl)phenylester wurden zusammen mit 30 g Methacrylsäureanhydrid und 1,2 g Toluolsulfonsäure in 15 ml Toluol gelöst und 1 Stunde auf 100°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt mit Hexan ausgefällt und aus Ethanol umkristallisiert.

### Beispiel 3

#### Herstellung einer roten Flüssigkristallmischung

6 g des Polyorganosiloxans, hergestellt wie in Beispiel 1, wurden in 50 ml Toluol gelöst. Dieser Lösung wurden 1,5 g Methacryloxybenzoësäure(4-ethyl-phenyl)ester (hergestellt wie in Beispiel 2) und 7,5 mg Aluminiumkupferon (erhältlich unter der Bezeichnung Q 1301 bei Wako Chemicals GmbH, Neuss) zugegeben. Das Toluol wurde dann unter Vakuum bei 70°C im Rotationsver-

dampfer entfernt.

Es entsteht eine zähflüssige LC-Masse mit folgenden physikalischen und thermodynamischen Daten:  
Glaspunkt: 2°C, Klärpunkt: 124°C.

5

### Beispiel 4

#### Herstellung einer blauen Flüssigkristallmischung

- 10 Wie in Beispiel 1 beschrieben, wurden 6 g des Polyorganosiloxans hergestellt. Dieses wurde in 50 ml Toluol gelöst. Dieser Lösung wurden 2,6 g Methacrylsäurecholesterinester (hergestellt wie in De Visser et al., J. Polym. Sci., A 1 (9), 1893 (1971) beschrieben) und 9 mg Aluminiumkupferon (erhältlich unter der Bezeichnung Q 1301 von Wako Chemicals GmbH, Neuss) zugegeben. Das Toluol wurde dann unter Vakuum bei 70°C im Rotationsverdampfer entfernt.

Es entstand eine zähflüssige LC-Masse mit folgenden physikalischen und thermodynamischen Daten:  
Glaspunkt: 4°C, Klärpunkt: 132°C.

### Beispiel 5

#### A) Herstellung einer grünen Flüssigkristallmischung

- 25 2,8 g der roten Farbmischung (hergestellt wie in Beispiel 3 beschrieben), 1,2 g der blauen Farbmischung (hergestellt wie in Beispiel 4 beschrieben) und 0,11 g 2-Methyl-1-[4-(methylthio)phenyl]-2-morpholino-1-propanon (erhältlich unter der Bezeichnung Irgacure 907 bei Ciba Marienberg GmbH, Bensheim) wurden unter Umrühren homogen vermischt.

Man erhält eine grünlich schimmernde, zähflüssige LC-Masse mit folgenden thermodynamischen Daten:  
Glaspunkt: 2°C, Klärpunkt: 128°C.

#### B) Darstellung eines LCP-Pigments

- 40 4 g der LC-Masse, hergestellt wie vorstehend unter A) beschrieben, wurden auf 70°C erwärmt und mit 0,11 g 2-Methyl-1-[4-methyl-thio]phenyl]-2-morpholino-1-propanon (erhältlich unter der Bezeichnung Irgacure 907 bei Ciba Marienberg GmbH, Bensheim) unter Umrühren homogen vermischt. Das flüssigkristalline Material wurde bei 80°C mit Hilfe einer Rakel auf eine Polyethylenterephthalatfolie (Hoechst AG, Geschäftsbereich Folien, Wiesbaden) in Schichtdicken von 7 Mikrometern aufgetragen, wobei die Folie unter der fixierten Rakel mit einer Laufgeschwindigkeit von etwa 2 Meter pro Minute fortbewegt wurde. Gleichzeitig erfolgt aufgrund des Schergefäßes zwischen Rakel und Folie die Orientierung der flüssigkristallinen Moleküle. Anschließend wurde diese Schicht mit Hilfe einer Quecksilberentladungslampe (80 Watt/cm) 5 Sekunden bestrahlt und so dreidimensional vernetzt. Der auf der Folie entstandene Film war im heißen und kalten Zustand klebfrei und spröde. Es hatte eine Reflektionswellenlänge von 530 Nanometer (Einfallswinkel und Beobachtungswinkel 45°). Die mechanische Abtrennung des auf diese Weise erhaltenen flüssigkristallinen Materials von der Unterlage wurde dadurch erreicht, daß die Folie über eine Umlenkrolle mit 10 cm Durchmesser geführt wurde und so das vernetzte Material vom Träger abblättert. Das Mahlen des vernetzten, substratfreien Materials wurde in einer Universalmühle durchgeführt. Durch fünfminütiges Mahlen der überwiegend in Blättenform (Größe: einige Millimeter bis Zentimeter) an-

fallenden vernetzten Polyorganosiloxane entstand eine pulverförmige Fraktion. Das Mahlgut wurde dann zur Verengung der Korngrößenverteilung einem Siebprozeß unterworfen.

#### Beispiel 6

##### Herstellung einer Bindemittelmischung

Nachfolgend genannte Bestandteile werden unter 10 Röhren gut miteinander vermischt.

26,2 Teile einer PU-Dispersion gemäß DE-A-42 24 617, Herstellungsbeispiel 3,  
8,8 Teile Hexamethoxymethylmelamin,  
5 Teile n-Butanol,  
3,5 Teile eines handelsüblichen Verdickers auf Polyacrylsäurebasis,  
0,25 Teile N,N-Dimethylethanolamin,  
56,25 Teile deionisiertes Wasser.

#### Beispiel 7

##### Herstellung einer LCP-Zubereitung

Folgende Bestandteile sind enthalten:

35 Teile der PU-Dispersion aus Beispiel 6,  
12 Teile des LCP-Pigmentes gemäß Beispiel 5 B (Korngrößenfraktion: 1 – 100 µm),  
25 Teile Butylglykol,  
1,8 Teile des Verdickers aus Beispiel 6,  
0,2 Teile N,N-Dimethylethanolamin.

Die LCP-Pigmente werden mit Lösemittel und Additiven angepasst. Anschließend wird das Bindemittel dazugegeben und gut vermischt. Danach wird mit 24 Teilen deionisierten Wassers verdünnt.

#### Beispiel 8

##### Herstellung einer Effekt-Zubereitung

Folgende Bestandteile sind enthalten:

60 Teile der PU-Dispersion aus Beispiel 6, 45  
70 Teile eine Rußpaste mit einem Gesamtfestkörpergehalt von 25 Gew.-% und einem Rußfestkörpergehalt von 10 Gew.-%  
5 Teile einer handelsüblichen für Wasserbasislacke geeigneten Aluminiumpaste mit 60 Gew.-% Aluminium, 50  
20 Teile Butylglykol,  
1,8 Teile des Verdickers aus Beispiel 6,  
0,2 Teile N,N-Dimethylethanolamin.

Nach homogenem Vermischen der Bestandteile wird mit deionisiertem Wasser auf einen Festkörpergehalt 55 von 24 Gew.-% eingestellt.

#### Beispiel 9

##### Herstellung eines wässrigen Basislackes (A) anthrazit-metallic

80 Teile der Bindemittelmischung aus Beispiel 6 und 20 Teile der Effekt-Zubereitung aus Beispiel 8 wurden durch gleichmäßiges Vermischen zu lagerstabilen, wässrigen Effektbasislacken formuliert. 65

#### Beispiel 10

##### Herstellung eines wässrigen LCP-Effektbasislackes (B)

5 80 Teile der Bindemittelmischung aus Beispiel 6 und 20 Teile der LCP-Zubereitung aus Beispiel 7 wurden durch gleichmäßiges Vermischen zu lagerstabilen, wässrigen LCP-Effektbasislacken formuliert.

#### Beispiel 11

##### Herstellung einer Mehrschichtlackierung

Der wässrige Effektbasislack aus Beispiel 9 wird auf übliche, phosphatierte und durch kathodische Tauchlakkierung und mit einem üblichen Füller vorbeschichtete Karosseriebleche durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 15 Mikrometern aufgebracht. Nach der Applikation wird bei Raumtemperatur 10 Minuten abgelüftet und anschließend 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet. Anschließend wird der wässrige LCP-Effektbasislack aus Beispiel 10 durch Spritzen in einer Trockenschichtdicke von 20 Mikrometern aufgebracht. Nach der Applikation wird bei Raumtemperatur 10 Minuten abgelüftet und anschließend 10 Minuten bei 80°C vorgetrocknet. Anschließend wird ein handelsüblicher 2K-Polyurethansklarlack auf Acrylatharzbasis in einer Trockenschichtdicke von 50 Mikrometern überlackiert und 30 Minuten bei 100°C (Objekttemperatur) getrocknet.

30 Man erhält eine Mehrschichtlackierung mit einem stark ausgeprägten Farbflop, dessen Farbumschlag von grün nach blau liegt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Mehrschichtlackierung von Substraten durch Auftrag einer Basislackschicht auf ein gegebenenfalls vorbeschichtetes Substrat und Überlackieren mit einem transparenten Überzugsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß man die Basislackschicht erstellt durch Auftrag von

A) einem ersten Überzugsmittel, das ein oder mehrere plättchenförmige Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus orientierten, dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen, und/oder ein oder mehrere davon unterschiedliche lackübliche Effektpigmente, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere farbige Absorptionspigmente und/oder Füllstoffe enthält, und anschließenden Auftrag von

B) einem zweiten Überzugsmittel, das ein oder mehrere plättchenförmige Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, die aus orientierten, dreidimensional vernetzten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase bestehen, und von den im ersten Überzugsmittel A) verwendeten plättchenförmigen Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit verschieden sind, gegebenenfalls zusammen mit einem oder mehreren davon unterschiedlichen lacküblichen Effektpigmenten, einem oder mehreren farbigen Absorptionspigmenten und/oder Füllstoffen enthält, worauf mit

C) einem transparenten, farblosen Überzugs-

mittel überlackiert wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Auftrag der Schichten A), B) und/oder C) naß-in-naß erfolgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Überzugsmittel A) und/oder B) verwendet werden, die ein oder mehrere organische Lösemittel enthalten. 5
4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Überzugsmittel A) und/oder B) verwendet werden, die Wasser enthalten. 10
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzugsmittel A) und/oder B) lackübliche Bindemittel auf der Basis von Polyester, Polyurethanen und/ oder (Meth)acrylcopolymerisaten enthalten. 15
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzugsmittel A) und/oder B) einen oder mehrere Vernetzer auf der Basis von Formaldehyd-Kondensationsharzen und/oder freien oder blockierten Polyisocyanaten enthalten. 20
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Überzugsmittel A) und/oder B) einen Festkörpergehalt 25 von 10 bis 50 Gew.-% und ein Verhältnis von Pigment zu Bindemittelharz plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer plus gegebenenfalls vorhandenem Pastenharz von 0,03 : 1 bis 1 : 1, bezogen auf das Festkörpergewicht aufweisen. 30
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in den Überzugsmitteln A) und/oder B) das Verhältnis von plättchenförmigem Pigment auf der Basis dreidimensional vernetzter Substanzen mit flüssigkristalliner Struktur und Effektpigment zum Bindemittelharz plus gegebenenfalls vorhandenem Vernetzer plus gegebenenfalls vorhandenem Pastenharz 0,03 : 1 bis 0,5 : 1, jeweils bezogen auf das Festkörpergewicht, beträgt. 35
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein erstes Überzugsmittel A) aufgetragen wird, das frei von plättchenförmigen Pigmenten auf der Basis dreidimensional vernetzter Substanzen flüssig kristalliner Struktur mit chiraler Phase ist. 40
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein zweites Überzugsmittel B) aufgetragen wird, das frei von lacküblichen Effektpigmenten ohne flüssig kristalline Struktur ist. 50